

## アルミニウムの立方体方位粒の成長に及ぼす圧延傷の影響

村上 雄<sup>✉</sup>

帝京科学大学生命環境学部環境科学科

(平成 20 年 12 月 18 日受理)

### Influence of rolling marks on the grain growth of cube oriented grains in aluminum surface

Takeshi MURAKAMI

Straight grain boundaries which coincide partially with rolling marks were observed on the surface of annealed high purity aluminum and A6061 aluminum alloy sheet under polarized light after direct anodic oxidation treatment without electro polishing. Straight traces in high purity aluminum were frequently faceted which suggests that migration of grain boundary perpendicular to rolling direction was retarded on the surface. Retardation of boundary migration was ascribed to pinning effects of oxide particles accumulated in convex part of ridges extending parallel to rolling marks. In high purity aluminum, straight boundaries between cube oriented grains were also observed with faint contrast. Annealing after removing of the surface layer by electro polishing resulted in the development of sharp cube texture with equiaxed grains by grain growth. In A6061 alloy, preferential nucleation of  $Mg_2Si$  precipitates were observed at both the rolling marks and surface grain boundaries during cooling after annealing, which is explained by the fact that in the ridges in rolling marks dislocation density is high even after heat treatment at high temperature and oxide particles are accumulated.

**Key words:** アルミニウム、立方体集合組織、再結晶、粒成長、圧延傷、不均一核生成

#### 1. 緒言

透過型電子顕微鏡を用いた、電解コンデンサー用の高純度アルミニウム箔の表面近くの観察<sup>1)</sup>によると、箔の圧延傷の凸部には融点近くの高温で焼きなまされた後も、高密度の転位からなるセル状組織が形成され、アルミニウム酸化物粒子が残留する。金属および合金中の酸化物のような第二相粒子は、サブグレインバウンダリーおよび高角粒界の移動を阻止し、再結晶挙動および再結晶集合組織の形成に影響を及ぼすことが知られている<sup>2,3)</sup>。また、転位のような結晶欠陥は析出物の不均一核生成サイトとなる。したがって、圧延傷の存在はアルミニウムの表面組織に影響を及ぼすことが推測される。電解コンデンサー箔は、焼きなまし後表面処理を施されて使用されるので、箔表面の組織を調べることは重要と考えられる。また、成形用合金においては、成形時の肌あれやリジングの発生などがあり、工具と接触する表面の組織を把握しておくことは重要である。

そこで、本研究では、通常の光学顕微鏡観察において行われる表面の研磨を省略し、電解コンデンサー用高純度アルミニウムおよび成形用アルミニウム合金 **A6061** について、圧延傷を残したまま表面組織を観察し、熱処理後の粒界の形状、方位差に及ぼす圧延傷の影響について検討した。また、圧延傷を含む表面層を除去した後、焼きなましを行い、粒成長および再結晶集合組織の形成に及ぼす圧延傷の影響についても検討した。

#### 2. 試料および実験方法

電解コンデンサー用高純度アルミニウムは、軽金属学会研究委員会の共通試料として配布されたものを使用した<sup>4)</sup>。化学組成は、**Fe: 8 ppm, Si: 8 ppm, Cu: 50 ppm**、残りが **Al** である。厚さ **6 mm** の熱間圧延板を厚さ **400  $\mu$  m** となるまで冷間圧延したものである。**100  $^{\circ}$ C/h** の加熱速度により大気中で **540  $^{\circ}$ C** まで加熱し、途中の種々の温度に達したとき

✉ murakami@ntu.ac.jp

に炉から取出し、試料とした。1.8 % テトラフルオロホウ酸水溶液中で陽極酸化し（室温、30 V、2.5 ~ 3 min）、乾燥後偏光下で組織観察を行った。350℃で取出した試料については、電解研磨によって表面を約 10  $\mu$  m 除去した後、350℃から 540℃まで同一の加熱速度で加熱し、圧延傷があるときと比較した。各試料のビッカース硬さを荷重 100gf で測定した。また、銅を対陰極とした X 線回折により (200)および(400)回折強度を測定し、立方体集合組織の表面近傍における存在量を判定した。

A6061 アルミニウム合金については、軽金属学会研究委員会成形部会の共通試料として配布された厚さ 2mm の T4 材を試料とした<sup>5)</sup>。厚さ 2mm のままの試料および電解研磨によって表面を約 20  $\mu$  m 除去した試料を、大気中で加熱速度 180℃/h で 540℃まで加熱後 2h 保持し、冷却速度 180℃/h で室温まで冷却した。高純度アルミニウムと同様の方法で組織観察および X 線回折を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 高純度アルミニウム

図 1 に、100℃/h の加熱速度で 540℃まで加熱し、途中の各温度に達したときに炉から取出して測定したビッカース硬さを示す。200℃で軟化が始まっており、250 および 300℃は半軟化状態であった。再結晶は 350℃で完了している。さらに高温ではバラツキの範囲内での軟化が認められる。これは後述する粒成長に対応する現象と考えられる。

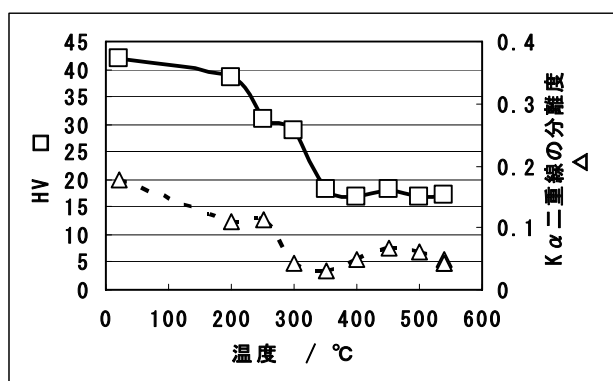


図 1 高純度アルミニウムの昇温に伴う硬さおよび Kα 二重線(400)の分離度

写真 1 は各温度に達したときの光学顕微鏡組織を示す。結晶粒の方位は偏光下での色彩によって判

定した。すなわち、立方体方位はマゼンタ、非立方体方位の内、圧延集合組織の主方位と同じ方位の R 方位はブルーあるいはイエローに観察される<sup>6)</sup>ことを利用した。冷間圧延のままでは、ブルーとイエローの領域が交互に帯状に圧延方向に延伸されている。この 2 色の間にマゼンタの領域がみとめられる。これは冷間圧延後の室温保持期間中に立方体方位の領域すなわち cube band が生成したことを示唆する。

300℃では、各色の領域の界面は粒状に変化し、部分的に再結晶が進行していることを示す。立方体方位領域の面積は、圧延のままより増加している。圧延方向に平行な条痕は圧延傷である。

350℃では再結晶が完了し、各結晶粒内では色がほぼ均一で、立方体方位、R 方位の再結晶粒が認められる。中間の色の領域は、各方位の中間の方位と解釈される。各粒界の一部は圧延傷に一致する直線状になっている。

図 2 は写真 1 (c) で認められる圧延傷に一致する直線状粒界の個所を示す模式図である。立方体方位粒と非立方体方位粒間の直線状粒界を実線で、非立方体方位粒間の直線状粒界を破線で示した。粒界が圧延傷に一致する直線となるのは、圧延傷の表面近くに存在するといわれる酸化物<sup>7)</sup>による粒界移動阻止に起因すると考えられる。図 2 の中央上部で立方体方位粒と非立方体粒間の粒界は 4 段の階段状となっている。このように直線状粒界が階段状に連なることは、面心立方晶金属の焼きなまし双晶の成長において、双晶界面の移動度が低いため双晶界面トレースに沿う横方向の移動が優先し、facet 状になる現象<sup>7,8)</sup>と類似している。図では移動度の低い界面は直線状粒界に相当する。

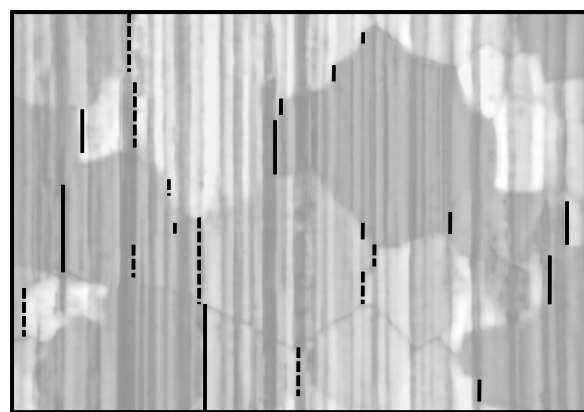


図 2 直線状粒界を示す模式図。背景は写真 1(c)。

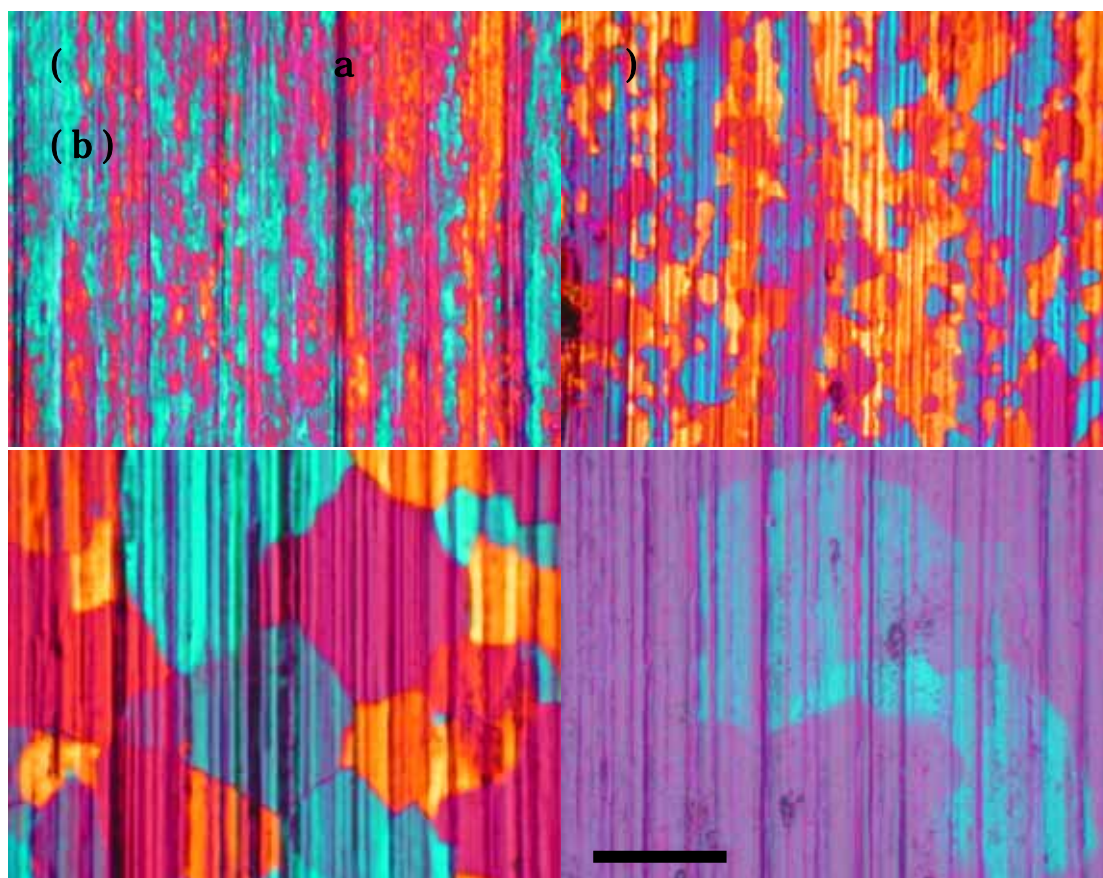


写真 1 高純度アルミニウムの昇温に伴う光学顕微鏡組織の変化。縦方向は圧延方向と平行（以下も同様）。(a) 圧延のまま、(b) 300℃、(c) 350℃、(d) 540℃。スケールは 50  $\mu$ m。

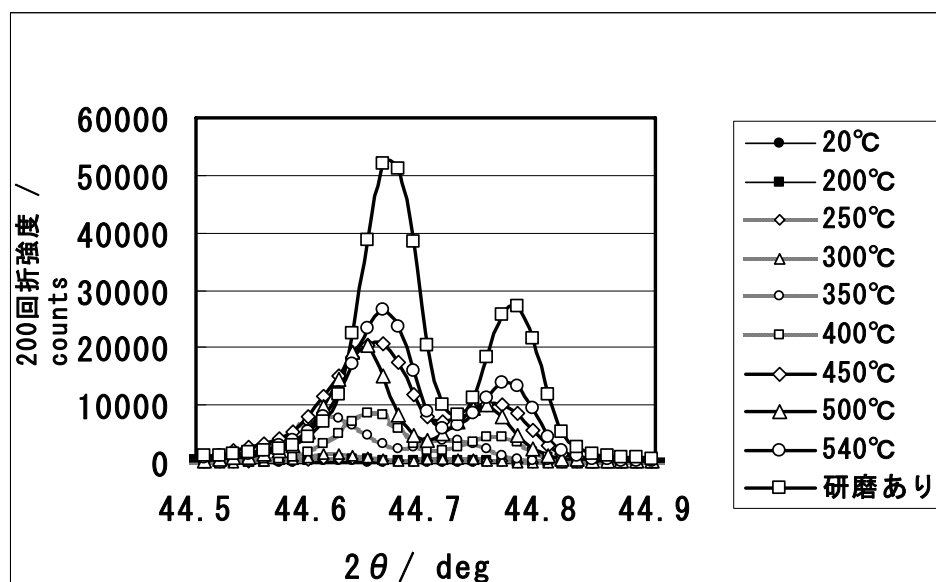


図 3 高純度アルミニウムの昇温に伴う(200)回折強度の変化

写真 1(b)においても、R 方位領域の界面の一部は圧延傷に一致し、一部は階段状になっているところが認められる。このことはサブグレインも圧延傷によって移動を阻止されることを示唆する。

540℃では粒成長の結果、圧延面のほぼ全面が立方体方位粒によって占められる。所々に写真 1(d)に示すように、いわゆる食い残しの結晶粒が認められた。そして、立方体方位粒の侵食が阻止されて

圧延傷に一致する粒界が残留した。

圧延のままから、540℃までの加熱に伴う集合組織の変化を捉えるため、X 線回折によって(200)および(400)回折強度の変化を測定した結果を、それぞれ図 3 および 4 に示す。また、350℃に達した後に電解研磨によって圧延傷を除去し、350℃から540℃まで同様に加熱した場合（研磨あり）もあわせて示す。

(200)および(400)ともに温度の上昇とともに回折強度は増加し、再結晶後の粒成長の際に、立方体集合組織が鋭く発達することがわかる。特に、350℃で焼きなましを中断し電解研磨をした場合は立方体集合組織の発達が顕著である。

電解研磨を施した場合の 540℃焼きなまし後の組織を写真 2 に示す。電解研磨しても圧延傷の痕跡は認められ、圧延方向が判定できる。侵食されなかった島結晶状の結晶粒は粒状であり、直線状粒界は認められない。粒界がピン止めされた個所は微細な化合物が存在するとも考えられるが、詳細については今後の研究に俟たなければならない。写真 2(a)の場合は周囲の立方体方位粒と色が近く方位も近いことが示唆される。写真 2(b)の R 方位の島結晶粒の内部にはサブグレインが認められ、高角粒界に侵食されると同時に、内部ではサブグレインの合体が進行していることが推測される。

(400)回折強度の測定は、立方体集合組織の発達度を判定できると同時に、 $2\theta$  角が比較的高角度のため、 $K\alpha$  二重線の分離度によって回復度を判定できる<sup>9)</sup>。二重線の間の最低強度と  $K\alpha_1$  線による回

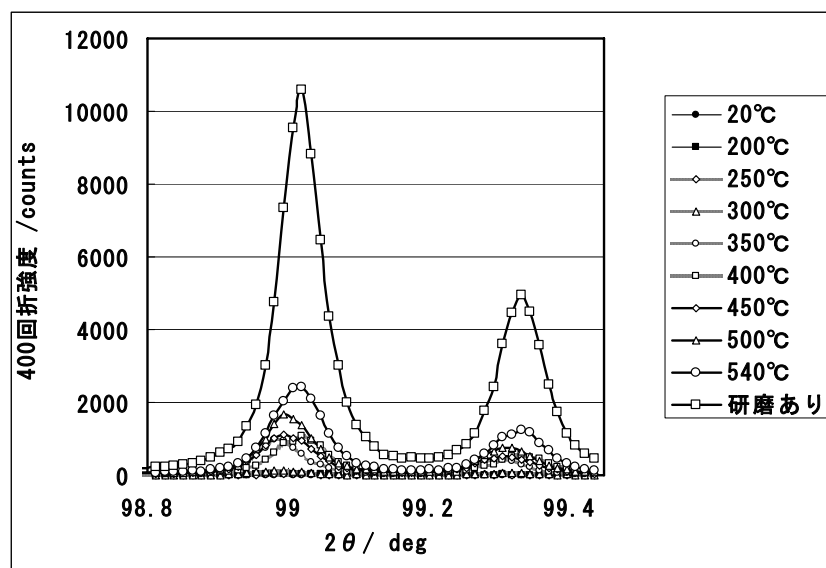


図 4 高純度アルミニウムの昇温に伴う(400)回折強度の変化。

折強度の比を  $K\alpha$  二重線の分離度として、図 1 中に昇温に伴う分離度の変化を示す。ほぼ、硬さの変化と対応しており、200℃で立方体方位の領域は回復を開始していることがわかる。

写真 3(a)は、電解研磨せずに 540℃まで焼きなまししたときの組織を示す。写真の右上には侵食されずに残った非立方体方位粒があり、立方体方位粒との粒界は直線状で圧延傷に一致する。写真 3(a)の状態から、試料を光軸の回りに 45° 回転し、さらに偏

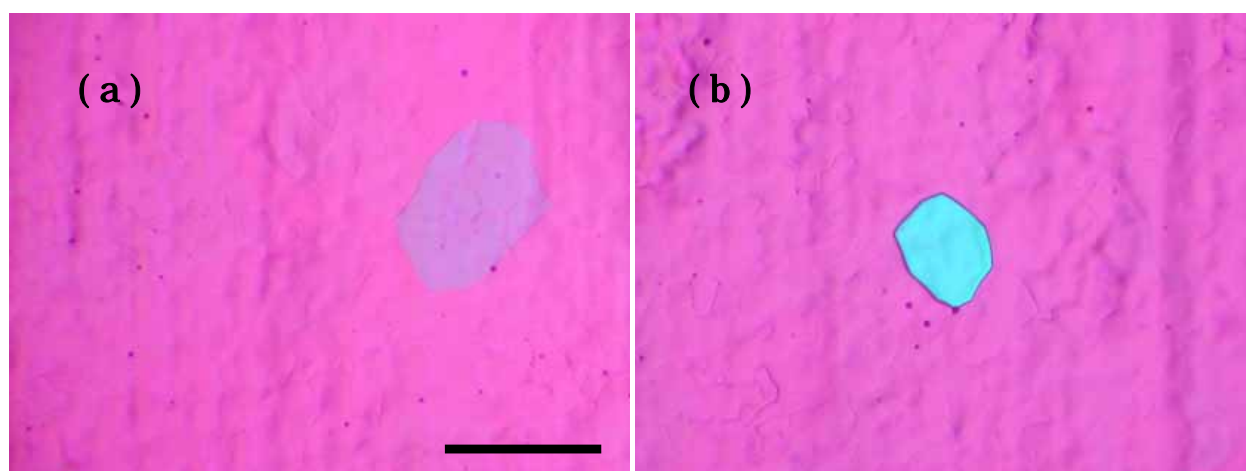


写真 2 高純度アルミニウムを電解研磨して 540℃まで昇温したときの光学顕微鏡組織。スケールは 100  $\mu\text{m}$ 。



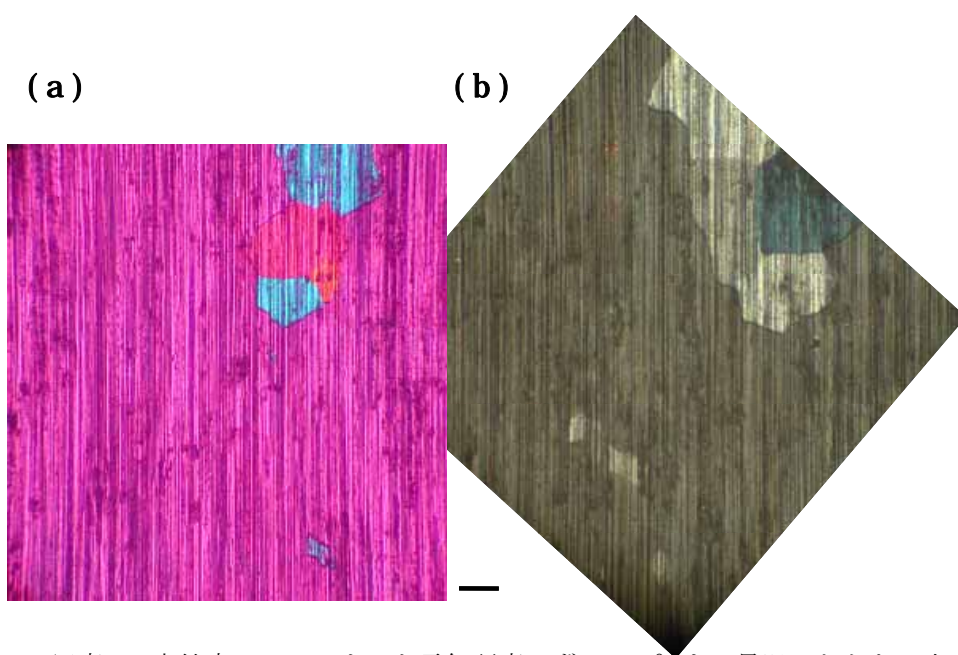


写真 3 高純度アルミニウムを電解研磨せずに 540℃まで昇温したときの光学顕微鏡組織。スケールは 100  $\mu\text{m}$ 。

光板を回転させて同じ個所を観察したところ、写真 3(b)が得られた。右上の非立方体方位粒の群れと、立方体方位粒間の粒界は階段状になっており、立方体方位粒の粒成長が圧延傷によって阻止されたことが示唆される。写真 3(b)の下部には、横方向の長さ約 100  $\mu\text{m}$  以内の三つの結晶粒が認められる。これらは写真 3(a)での色から立方体方位粒であることが明らかであるが、わずかなコントラストの差異は方位差が存在するためと考えられる。また、三つの立方体方位粒と周囲の界面の一部は圧延傷に一致する直線状になっていることは、表面においては立方体方位粒間の粒成長が圧延傷によって阻止されることが推測される。電解研磨してから焼きなましたときに立方体集合組織が尖鋭化するの、傷による阻止が作用しないためと考えられる。

### 3. 2 A6061 合金

写真 4 は A6061 合金の組織を示す。写真 4(a)の T4 材では、溶体化熱処理により再結晶組織となっている。高純度アルミニウムの場合と異なり、黒点状の晶出化合物が分散しているため明瞭ではないが、立方体方位粒と他の方位の結晶粒との粒界の一部は圧延傷に一致する直線状になっている。写真 4(b)の T4 材を焼きなました場合は、焼きなまし後の冷却中に粒界上および粒内に析出物が生成するため、直線状粒界は析出物によって隠蔽される傾向

にある。しかし、偏光下での色の差異から粒界の一部が直線状になっていることは明らかである。写真 4(c)の T4 材を電解研磨した場合は、圧延方向に沿う晶出物の流れ (flow) が認められ、直線状粒界は認められず、結晶粒の形状は等軸晶である。写真 4(d)の電解研磨して焼きなました場合は、再結晶粒界上での析出が認められる。粒界の形状は等軸晶に分類される。また、色がマゼンタの結晶粒の面積率が高く、圧延傷の除去により立方体方位粒の粒成長が促進されたと推測される。なお、析出物は X 線回折分析により、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  と同定された。

X 線回折によって(200)および(400)回折強度を測定した結果を、それぞれ図 5 および 6 に示す。まず、T4 材と T4 材を焼きなましたときを比較すると、焼きなましたときの方が(200)および(400)共に回折強度が強くなっている。このことは、受入れ材の T4 材の溶体化条件は不詳であるが、溶体化時間が増加すると立方体方位粒は粒成長を続けると考えられる。次に、T4 材を電解研磨したときと、電解研磨して圧延傷を除去して焼きなましたときを比較すると、電解研磨した方が立方体集合組織は鋭くなるのがわかる。高純度アルミニウムと同様、圧延傷による粒成長阻止が作用しないため、立方体集合組織が鋭くなると考えられる。

図 6 の(400)回折プロファイルにおいて、 $\text{K}\alpha$  二重線の分離度は T4 材が 0.36~0.38 であったもの

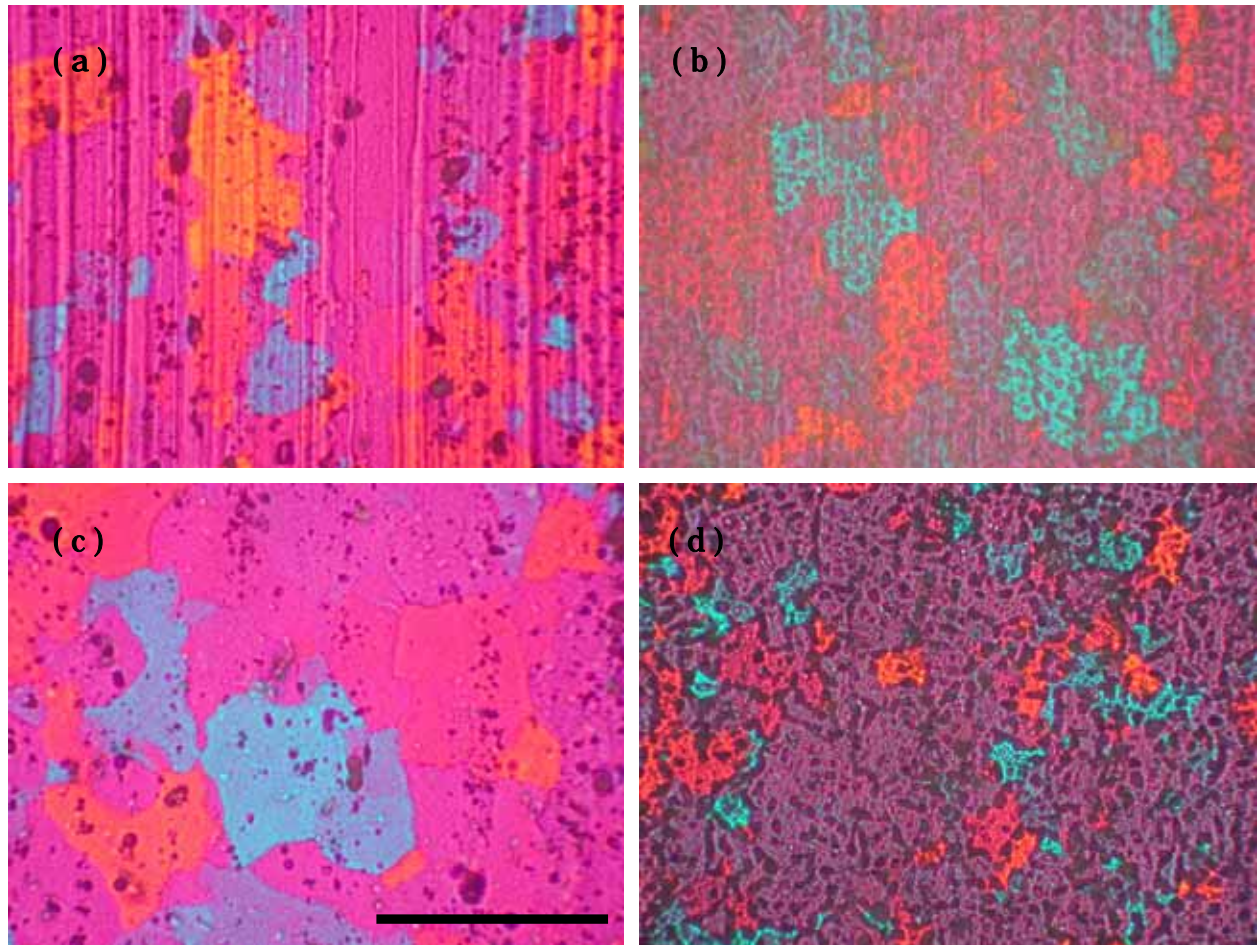


写真 4 A6061 合金の光学顕微鏡組織。(a) T4 材、(b) T4 材を焼きなまし、(c) T4 材を電解研磨、(d) T4 材を電解研磨して焼きなまし。スケールは  $50\mu\text{m}$ 。

が、焼きなまし後は  $0.10$  と低くなる。これは、T4 材では室温時効で生成した部分的整合析出物による整合ひずみが存在するが、焼きなましによって整合ひずみが解消するためであろう。(200)よりも  $2\theta$  が高角度の(400)の方が X 線の浸透深さが深い<sup>9)</sup>

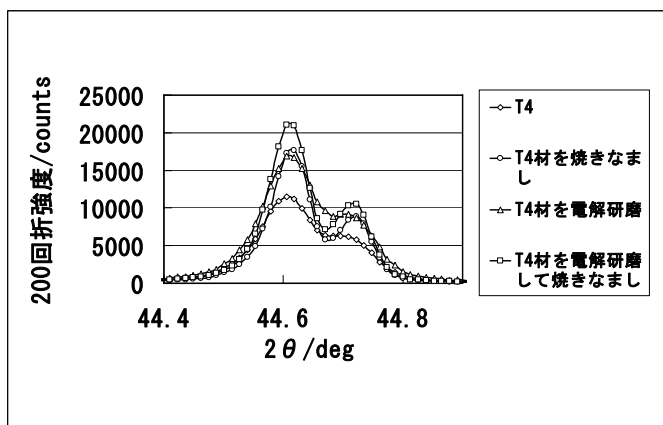


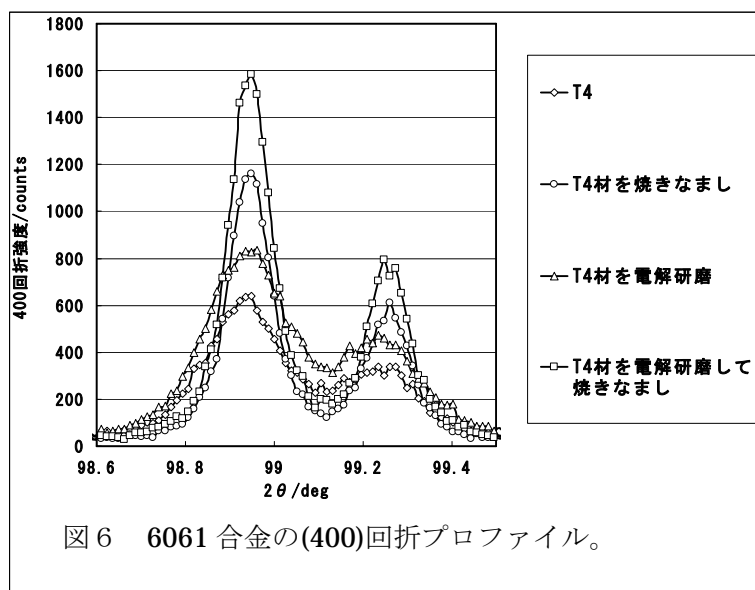
図 5 6061 合金の(200)回折プロファイル。

ことを考慮すると、図 6 は立方体集合組織の強さには深さ依存性があり、中心部に近い程強くなることを示唆する。

### 3. 結言

電解コンデンサー用高純度アルミニウム箔および成形用 A6061 合金板を焼きなまし、表面の研磨を省略して組織を観察したところ、圧延傷に一致する直線状の粒界が認められた。直線状粒界が階段状になる組織も観察された。これらは、圧延傷の凸部に集積する酸化物により粒成長が阻止され、傷と直角方向への粒成長の際の粒界移動度が低くなるためである。A6061 合金においては、直線状粒界上での  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の優先的析出が認められた。これは圧延傷凸部に集積する高転位密度の領域での優先的核生成に起因する。

圧延傷を電解研磨によって除去してから焼きなました場合は粒成長が促進され、除去しない場



合に較べて、立方体集合組織が鋭くなることが認められた。

## 5. 引用文献

1. 川井正彦, 山田和宏, 梅崎智典, 小西 章, 渡辺英雄, 美浦康宏: 電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の表面組織とエッチング挙動. 軽金属, 54(6): 211-217, 2004.
2. F.J.Humphreys and M.Hatherly: *Recrystallization and related annealing phenomena*, Pergamon, New York, 1995.
3. J.G.Byrne: *Recovery, recrystallization, and grain growth*, Macmillan, New York, 1965. (Macmillan series in materials science).
4. アルミニウム基材料における粒界近傍の材料物性、軽金属学会研究部会報告書No.43, 軽金属学会, 東京, 2003.
5. アルミニウム合金薄板のプレス加工データブック, 軽金属学会研究委員会研究部会報告書 No.23, 軽金属学会, 東京, 1991.
6. P.A.Beck and H.Hu : Annealing textures in rolled face-centered cubic metals, *Trans.AIME*, 194; *J.Met.* Jan.,1952: 83-90, 1952
7. A.R.Jones: Annealing twinning and the nucleation of recrystallization at grain boundaries, *J. Mat. Sci.* 16: 1374-1380, 1981.
8. Ch.V.Kopecky, V.Yu.Novikov, L.K.Fionova, N.A.Bolshakova: Investigation of annealing twins in f.c.c. metals, *Acta.Met.*, 33(5): 873-879,

1985.

9. B.D. Cullity : *Elements of X-ray diffraction, 2nd ed.*, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass. , 1978.